

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 16 JUILLET 1924.

PRÉSIDENCE DE M. GUILLAUME BIGOURDAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. **RALPH ALLEN SAMPSON**, Directeur de l'Observatoire d'Édimbourg, qui assiste à la séance.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les composés organoaluminiques mixtes. Les iodures de monoéthyl- et de diéthyl-aluminium.* Note ⁽¹⁾ de MM. **V. GRIGNARD** et **R. JENKINS**.

Si l'on met à part le composé CH^2AlI , préparé, en solution étherée, par Faillebin ⁽²⁾ et par Thomas ⁽³⁾, on ne connaît pas encore de composés organoaluminiques mixtes des types R^2AlX et RAlX^2 . Il semble cependant, *a priori*, que de tels corps soient capables d'exister, analogues à ceux déjà découverts avec le thallium et le bore.

En chauffant l'iodure d'éthyle avec de l'aluminium en poudre, à 100-130°, en tube scellé, Cahours ⁽⁴⁾ obtint un composé organométallique bouillant entre 340-350° et auquel il attribua la formule $\text{AlI}^3, \text{Al}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$. Celui-ci, par action du zinc-éthyle, se transformait en $\text{Al}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ qui a été, depuis, préparé autrement et plus complètement étudié.

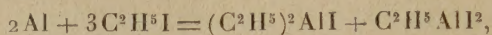
Mais on peut remarquer que les résultats analytiques de Cahours peuvent aussi bien représenter le complexe $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{AlI}, \text{C}^2\text{H}^5\text{AlI}^2$; et si l'on songe que, dans beaucoup d'autres cas, les composés mixtes se forment

⁽¹⁾ Séance du 7 juillet 1924.

⁽²⁾ et ⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 112 et 464.

⁽⁴⁾ *Ann. Ch. et Phys.*, t. 8, 1860, p. 20.

avec facilité ou constituent même la première phase de la réaction, il est naturel de se demander s'il n'en est pas encore de même ici. Cette hypothèse, à la vérité, a déjà été émise par Spencer et Wallace ⁽¹⁾ qui ont formulé la réaction précédente :



mais n'en ont donné aucune preuve expérimentale. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de reprendre cette étude.

Nous avons employé l'aluminium porphyrisé du commerce et l'iodure d'éthyle exempt d'alcool et d'humidité. Ces deux corps réagissent très régulièrement, en l'absence de tout solvant, dans une atmosphère inerte (azote sec).

On opère dans un appareil à reflux avec tube à brome. A 7^g de poudre d'Al, on ajoute une dizaine de grammes d'iodure d'éthyle et l'on chauffe au bain d'huile, à 72°. Au bout de 10 à 15 minutes, la réaction se déclare; après avoir retiré le ballon du bain d'huile, on entretient la réaction en faisant tomber, peu à peu, 40^g d'iodure d'éthyle et en refroidissant un peu s'il y a lieu. Quand le reflux cesse définitivement, on remet au bain d'huile et l'on chauffe pendant une heure à 100°-110°.

Pendant la réaction, il se dégage une très faible quantité d'éthane (0^{mol},01 à 0^{mol},02) qui est dû à des traces d'humidité restées dans l'appareil.

Le produit de la réaction est un liquide mobile qui contient, en suspension, l'aluminium en excès et quelques impuretés solides apportées par le métal.

Contrairement aux observations de Cahours, on ne peut le distiller à la pression ordinaire. Vers 300°, même dans l'azote, il se produit une vive décomposition avec abondant dégagement gazeux constitué par un mélange d'hydrocarbures non saturés, d'éthane et d'hydrogène. Mais la distillation peut être effectuée sous pression réduite en évitant toute rentrée d'air.

L'appareil était constitué par deux ballons à colonne de Vigreux montés en série et dont le second pouvait, par une allonge à fractionnement, distiller successivement dans trois tubes à essai préalablement étranglés au voisinage de l'ouverture. Après l'avoir rempli d'azote, on y siphonne le produit précédent et l'on distille sur la poudre d'aluminium. Quand une fraction du premier ballon a été refractionnée en trois autres dans le second, on laisse la pression se rétablir par rentrée d'azote, puis on scelle immédiatement, au chalumeau, les tubes à essai.

Nous avons pu ainsi isoler deux produits bien distincts, séparés par une

(¹) *J. Chem. Soc.*, t. 93, 1908, p. 1827.

portion intermédiaire importante qui est certainement un mélange des deux.

Diéthylodure d'aluminium. — Le premier de ces corps est un liquide clair, mobile, bouillant à 118-120°, sous 4-5^{mm}, qui s'enflamme immédiatement à l'air en donnant une flamme rougeâtre et des fumées brunes. Il réagit explosivement sur l'eau, mais avec quelques précautions, on peut le décomposer régulièrement ; il donne alors quantitativement de l'éthane.

On a trouvé pour sa densité $d_{27}^4 = 1,609$.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^2H^5)^2AlI$.
Al pour 100.....	12,80	12,78
I » 	60,12 et 59,82	59,88
C^2H^5 » 	26,46	27,34

Le poids moléculaire, cependant, présente l'anomalie déjà observée par d'autres auteurs pour les trialcyl-aluminium. Déterminé par cryoscopie dans le benzène complètement anhydre et dans une atmosphère d'azote, il correspond à la formule double :

$$[(C^2H^5)^2AlI]^2 = 424. \quad \text{Trouvé 426.}$$

Éthylldiiodure d'aluminium. — Le second produit de la réaction est un corps solide qui, à l'état pur, se présente en magnifiques parallélogrammes, parfois tronqués sur les angles aigus. Il distille à 158-160° sous 4^{mm} et fond, en tube scellé, plein d'azote, à 35-37°. Il jaunit peu à peu si on l'abandonne à la lumière, ou si une trace d'air pénètre dans le tube. Il est facilement soluble dans le benzène et l'éther anhydres. Il s'enflamme à l'air après une seconde ou deux d'exposition et donne une flamme rougeâtre et un gros nuage de vapeur d'iode. Sa réaction sur l'eau est moins violente que celle du composé précédent et elle engendre également de l'éthane pur.

Son analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^5AlI_2$.
Al pour 100.....	8,98	8,74
I » 	81,06	81,91
C^2H^5 » 	9,2	9,35

Son poids moléculaire correspond encore à la formule double. Trouvé 654 au lieu de 620.

Éthérites. — Les deux composés organoaluminiques précédents, introduits dans une petite quantité d'éther anhydre, s'y dissolvent avec un dégagement de chaleur suffisant pour provoquer l'ébullition. En éliminant l'excès d'éther par chauffage dans le vide à 35-40°, pendant quelques heures,

on obtient des liquides clairs, mobiles qui, d'après les analyses, sont des monoéthérates.

Ces éthérates ne s'enflamment pas spontanément à l'air; ils ne semblent même pas s'altérer dans l'air sec, mais ils moussent fortement dans l'air humide, ils brûlent avec une flamme jaune en donnant des fumées blanches. Ils réagissent violemment sur l'eau avec dégagement gazeux et formation d'un produit solide blanc qui est soluble dans un excès d'eau. L'alcool les décompose énergiquement, mais ils sont solubles dans le benzène et l'éther anhydres.

Nous avons essayé de reconnaître les aptitudes réactionnelles de nos nouveaux composés organométalliques par les quelques essais suivants :

Avec le gaz carbonique sec, aucune réaction. Avec l'acétone anhydre, en solution benzénique et dans une atmosphère inerte, le diéthyl iodure d'aluminium n'a donné qu'un peu d'oxyde de mésityle. Le benzaldéhyde, dans des conditions analogues, a donné un mélange de composés bouillant, surtout, de 180° à 215°, sous 13^{mm}, et desquels on n'a pu rien isoler jusqu'à présent. L'éthyl diiodure d'aluminium contenant un peu de diéthyl iodure réagit sur le bichlorure de mercure en donnant probablement, d'abord de l'iodure mercurique, puis de l'iodure mercurieux, à froid; en chauffant vers 140-150°, il y a brusque réduction avec dépôt d'une goutte de mercure. Le diéthyl iodure d'aluminium réduit, de façon analogue, le chlorure mercurieux.

Avec le bromure d'éthyle, nous avons pu préparer, vraisemblablement, le complexe $(C^2H^5)^2 AlBr$, $C^2H^5 Al Br^2$, qui distille entre 120-125° sous 15-16^{mm}, mais qu'il sera, sans doute, difficile de dédoubler.

Nous continuons ces recherches avec d'autres dérivés halogénés.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° HENRI HUMBERT. *Végétation du Grand Atlas marocain oriental. Exploration botanique de l'Ari Ayachi.* (Présenté par M. M. Molliard.)

2° Le fascicule 2 des *Travaux de la Section biologique de Roscoff*, publiés par CHARLES PÉREZ. (Présenté par M. Ch. Gravier.)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur les représentations d'un nombre entier par certaines formes à six variables.* Note ⁽¹⁾ de M. JACQUES CHAPELON, présentée par M. G. Kœnigs.

Désignons par le symbole σ_i une somme de i carrés de nombres entiers, positifs, négatifs ou nuls. Liouville a donné des énoncés impliquant des nombres de représentations par les formes $\sigma_i + 2\sigma_{6-i}$ et $\sigma_i + 3\sigma_{6-i}$.

G. Humbert, en considérant des formes quadratiques ternaires dans un corps quadratique imaginaire, a établi ces théorèmes et les a complétés ⁽²⁾.

Sans revenir ici sur une démonstration directe des théorèmes de Liouville au moyen de la théorie des fonctions elliptiques, je désire signaler que cette théorie permet de trouver des théorèmes concernant les formes $\sigma_i + 5\sigma_{6-i}$, non envisagées par Liouville. Je me bornerai à donner un seul exemple.

Posons

$$\begin{aligned} \sum_{-\infty}^{+\infty} q^{m^2} &= \theta_1, & \sum_{-\infty}^{+\infty} (-1)^m q^{m^2} &= \bar{\theta}, & \sum_{-\infty}^{+\infty} q^{\binom{2m+1}{2}} &= \eta_1, \\ \sum_{-\infty}^{+\infty} q^{5m^2} &= \bar{\theta}_1, & \sum_{-\infty}^{+\infty} (-1)^m q^{5m^2} &= \bar{\theta}, & \sum_{-\infty}^{+\infty} q^{5\binom{2m+1}{2}} &= \bar{\eta}_1. \end{aligned}$$

La théorie de la transformation du cinquième ordre des fonctions thêtas conduit à la relation

$$\eta_1^4 + 5\bar{\eta}_1 = 6(\theta_1^2 \bar{\theta}_1^2 - \theta^2 \bar{\theta}^2),$$

d'où

$$\theta_1^4 + 5\bar{\theta}_1^4 - \theta^4 - 5\bar{\theta}^4 = 6(\theta_1^2 \bar{\theta}_1^2 - \theta^2 \bar{\theta}^2).$$

Posons

$$\theta_1^4 + 5\bar{\theta}_1^4 - 6\theta_1^2 \bar{\theta}_1^2 = F(q).$$

$F(q)$ est holomorphe autour de $q=0$, et, en changeant q en $-q$, on voit que $F(q)$ ne contient que des puissances *impaires* de q .

Multiplions alors les deux membres de cette dernière équation successivement par θ_1^2 et $\bar{\theta}_1^2$ et égalons les coefficients des mêmes puissances de q dans les deux membres.

⁽¹⁾ Séance du 7 juillet 1924.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 169, 1919, p. 448, et 172, 1921, p. 497; *Journal de Mathématiques*, t. 4, 1921, p. 3.

On voit s'introduire les représentations

$$(A) \quad 2N = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + 5(x_5^2 + x_6^2),$$

$$(B) \quad 2N = x_1^2 + x_2^2 + 5(x_3^2 + x_4^2 + x_5^2 + x_6^2).$$

Soient :

A' le nombre des représentations (A) où $x_1 + x_2$ est pair ;

A'' le nombre des représentations (A) où $x_3 + x_6$ est pair ;

B' le nombre des représentations (B) où $x_1 + x_2$ est pair ;

B'' le nombre des représentations (B) où $x_3 + x_6$ est pair.

On voit encore s'introduire certaines représentations d'un nombre par une somme de six carrés. Les nombres de représentations correspondants sont, ou connus, ou aisément calculables au moyen des développements classiques $\theta_1^6, \theta_1^2 \theta_4^4, \dots$

On obtient ainsi les deux relations

$$6B'' = A'' + 20 \sum' (-1)^{\frac{i'-1}{2}} (2p'^2 - i'^2),$$

$$6A' = 5B' + 4 \sum (-1)^{\frac{i-1}{2}} (2p^2 - i^2).$$

La première somme est étendue aux décompositions

$$\frac{N}{5} = p'i',$$

et n'existe que si N est divisible par cinq.

La deuxième somme est étendue aux décompositions

$$N = pi,$$

p et p' désignent des nombres pairs et i et i' des nombres impairs.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la seconde forme fondamentale d'une surface.*

Note (1) de M. **ENRICO BOMPIANI.**

M. O. Mayer vient de donner (2) une interprétation de la seconde forme fondamentale d'une surface de l'espace ordinaire, en relation avec le parallélisme de M. Levi-Civita ; interprétation qu'il croit nouvelle.

(1) Séance du 7 juillet 1924.

(2) O. MAYER, *Une interprétation géométrique de la seconde forme quadratique fondamentale d'une surface, en relation avec la théorie du parallélisme* (Comptes rendus, t. 178, 1924, p. 1954).

Je me hâte de faire remarquer qu'elle ne diffère de celle que j'ai publiée, il y a trois ans ⁽¹⁾, non seulement pour les surfaces de l'espace ordinaire, mais pour une variété V_m à m dimensions plongée dans une variété V_n (nm), variétés définies par des métriques riemanniennes quelconques.

Je me permets de reproduire ici quelques mots de l'Introduction au Mémoire cité. Après avoir résumé l'état de la question j'ajoutais :

« J'ai repris la question *ex novo*, d'une part pour en fixer avec évidence les bases géométriques que j'ai pu rattacher à la notion, ici encore féconde, du parallélisme de M. Levi-Civita; d'autre part pour développer la théorie au delà des bornes qu'elle a atteinte jusqu'à présent.

L'idée constructive qui m'a guidé a été la suivante : *toute propriété de V_m par rapport à V_n doit naître de la comparaison entre les notions intrinsèques de V_n relatives aux éléments de V_m .*

Pour rendre l'idée plus claire je vais donner un exemple.

Considérons une direction de V_m , issue d'un de ses points P , et une autre direction PP' (appartenant aussi à V_m) : les parallèles en P' à la première direction, construites en V_m et en V_n , sont en général distinctes : leur écart (angulaire, par exemple) est un élément qui dépend soit de la métrique de V_m , soit de celle de V_n ; c'est-à-dire il exprime une propriété métrique de V_m par rapport à l'espace ambiant V_n .

Si, en particulier, les deux parallèles coïncident, la direction initiale et la PP' seront dites conjuguées (s'il s'agit d'une surface V_2 dans un espace S_3 à courbure constante, les deux directions sont conjuguées au sens ordinaire); si ces deux directions coïncident, on a une direction asymptotique.

La forme du quatrième degré dans les différentielles qui, égale à zéro, fournit les directions asymptotiques (directions déjà rencontrées par M. Voss), peut, à juste titre, être appelée la deuxième forme fondamentale de V_m en V_n (elle est le carré de la forme quadratique fondamentale de M. Bianchi, s'il s'agit d'une V_{n-1} plongée en V_n).

Je ne rapporterai pas ici les calculs ni les nombreuses conséquences que j'ai tirées de cette construction; mais je veux rappeler que M. Levi-Civita a bien voulu tenir compte de la propriété des tangentes conjuguées dans ses conférences sur la mécanique classique et relativiste ⁽²⁾; que M. E. Persico,

(1) *Studi sugli spazi curvi : la seconda forma fondamentale di una V_m in V_n* (Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, etc., t. 80, parte 2^a, 1920-1921, p. 1114).

(2) *Questions de Mécanica clàssica à relativística* (Institut d'estudis catalans, Barcelone, 1921, p. 85).

à la suite de mon Mémoire, a cherché la signification de la seconde forme en relativité ⁽¹⁾; et enfin que M. R. Lagrange a mis en évidence ⁽²⁾ toute l'importance de la courbure moyenne et de la normale de courbure moyenne que j'ai introduites dans mon Mémoire cité.

MÉCANIQUE. — *La gravitation et le principe de l'égalité de l'action et de la réaction.* Note ⁽³⁾ de M. G. MANEFF, transmise par M. L. Lecornu.

I. Dans sa première théorie de la gravitation ⁽⁴⁾, M. Einstein, en combinant l'équation

$$(1) \quad c_1 = c \left(1 + \frac{U}{c^2} \right)$$

avec le principe d'Huygens, a trouvé qu'un rayon lumineux qui passe à une distance r du centre du Soleil devrait subir une déviation

$$(2) \quad \alpha = - \frac{1}{c^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial U}{\partial n'} ds = \frac{2gM}{rc^2}.$$

Mais l'équation (1) étant l'équation déduite de nos précédentes considérations ⁽⁵⁾, la déviation des rayons lumineux dans un champ gravifique découle de notre thèse de manière toute naturelle. Pour obtenir ce résultat, M. Einstein devait admettre que la vitesse et le potentiel ne changent pas dans la direction de la normale de l'onde plane, ce qu'on peut attribuer à la force d'inertie.

Mais en réalité les potentiels changent dans la direction de la normale de l'onde plane, et grâce à ce changement, la gravité de l'énergie varie d'après la loi

$$(3) \quad (mU_2 - mU_1) : E \rightleftharpoons \left(\frac{E}{c^2} U_2 - \frac{E}{c^2} U_1 \right) : E = - \frac{1}{c^2} \frac{\partial U}{\partial n'}.$$

En intégrant cette expression de $-\infty$ à $+\infty$, on trouve que la force de

⁽¹⁾ *Sul significato fisico della seconda forma fondamentale in relatività* (Rend. Acc. dei Lincei, 5^e série, vol. 32, 1923, 2^e semestre, p. 208).

⁽²⁾ *Sur le calcul différentiel absolu* (Thèse de Paris; éd. Privat, Toulouse, 1923); *Sur les variétés à torsion totale nulle de l'espace euclidien* (Comptes rendus, t. 176, 1923, p. 562).

⁽³⁾ Séance du 7 juillet 1924.

⁽⁴⁾ *Annal. der Physik*, t. 33, 1911, p. 898.

⁽⁵⁾ *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 2159.

la gravité de l'énergie doit aussi avoir un effet, dont la grandeur sera donnée cette fois encore par une formule (2).

Ainsi, la déviation totale, due à la force d'inertie et à la force de gravité, sera

$$(4) \quad \frac{4gM}{rc^2}.$$

Pour le Soleil cela donne $1'',74$.

La théorie de la relativité avec ses méthodes non euclidiennes a trouvé les mêmes valeurs.

II. Dans le cas du déplacement du périhélie des planètes, on est dans des conditions analogues. Pourtant ici le transport de l'énergie se fait avec la vitesse v du mouvement de la planète autour du Soleil, au lieu de la vitesse de la lumière c , comme cela arrive dans le cas précédent. En appliquant les méthodes du paragraphe I, on arrive à la même équation (2), où dans le cas actuel r est le rayon vecteur dans le mouvement elliptique, c'est-à-dire

$$(5) \quad \alpha = -\frac{1}{c^2} \int_0^{2\pi} \frac{\partial U}{\partial n'} ds = \frac{1}{c^2} \int_0^{2\pi} \frac{gM}{r^2} r d\varphi = \frac{gU}{c^2} \int_0^{2\pi} \frac{1+e \cos \varphi}{p} d\varphi = \frac{2gM\pi}{c^2 a(1-e^2)}.$$

On obtient ainsi la partie du déplacement du périhélie due à la force d'inertie. La même formule (5) nous donne la partie correspondante du déplacement du périhélie, due à la force de gravité, qui sera égale à la partie, due à la force d'inertie.

En outre, puisque la masse de l'énergie dans le champ de la gravitation varie, le flux de la quantité de mouvement, variable dans le temps, induit une action dans le centre de la gravitation, qui d'après le théorème de l'inertie de l'énergie se manifeste comme une force perturbatrice d'attraction égale à

$$(6) \quad -\frac{d}{dt} \left[\frac{m(U_2 - U_1)}{c^2} v \right].$$

Ici, d'après le théorème que la quantité de mouvement n'admet pas une composante transversale, on a $v = \frac{dr}{dt}$. Si l'on ajoute cette force à la force d'attraction newtonienne, on obtient la force attractive totale, exercée par le centre du champ

$$(7) \quad F = -\frac{gMm}{r^2} \left[1 + \frac{1}{c^2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 - \frac{1}{c^2} \left(r - \frac{r^2}{r_0} \right) \frac{d^2 r}{dt^2} \right].$$

Cette expression montre que la force de Newton est remplacée par une

expression différentielle exprimant qu'il n'y a pas d'action à distance. En calculant ⁽¹⁾ l'effet de cette force attractive sur le périhélie des planètes, nous obtenons

$$(8) \quad \beta = 2\pi + \frac{2gM\pi}{c^2 a(1-e^2)},$$

2π étant due à la force de Newton, le reste à notre force perturbatrice.

D'après cela, on obtient trois facteurs perturbateurs : la force d'inertie, la force de gravité et la force d'attraction, qui influent sur le mouvement du périhélie des planètes et dont l'effet intégral

$$(9) \quad \frac{6gM\pi}{c^2 a(1-e^2)}$$

est précisément égal à l'effet donné par la théorie de la relativité.

Dans le cas du paragraphe I, l'action inductive du rayon lumineux sur le centre de la gravitation ne peut pas être ressentie par le rayon lui-même, puisque cette induction, qui se propage avec la vitesse de la lumière, doit traverser les deux côtés d'un triangle dont le troisième côté est traversé par le rayon lumineux.

III. Par conséquent, pour expliquer les écarts restés inexpliqués dans la mécanique de Newton, on n'est pas obligé d'accepter le temps relatif et l'espace non euclidien de la théorie de la relativité; il suffit pour cela d'accepter le principe de l'égalité de l'action et de la réaction aussi pour l'énergie. C'est la conséquence logique d'une action par l'intermédiaire d'un milieu avec une vitesse finie. Si l'on admet $c = \infty$, on arrive aux résultats de la mécanique classique.

RELATIVITÉ. — *Conditions générales auxquelles doit satisfaire une théorie de l'univers conforme à la relativité générale.* Note ⁽²⁾ de M. LÉMERAY, transmise par M. L. Lécornu.

Matière et radiation. — Dans l'univers sidéral, la lumière se propage avec la vitesse limite, tandis que les étoiles ont de faibles vitesses. Il faut donc arriver à une théorie qui exclue, pour la matière, les grandes vitesses ou, du moins, ne les impose pas.

⁽¹⁾ *Annuaire de l'Université de Sofia, Fac. phys. math.*, II, liv. 2, 1924, p. 153.

⁽²⁾ Séance du 7 juillet 1924.

L'espace physique. — L'espace, pneumatiquement vide, jouit d'une propriété qui en est inséparable ; c'est d'être le continuum où la lumière peut se propager. Un espace vide de matière et impropre à la propagation de la lumière ne saurait donc être pris en considération. Par suite l'hypothèse qui pouvait paraître naturelle autrefois, de l'existence d'immenses bulles d'éther, séparées entre elles par des espaces vides d'éther, n'a pas de signification physique.

La droite physique. — Si, laissant de côté toute vue sur la ligne droite en soi, on se borne à considérer la droite physique, on en a une image très imparfaite dans une règle bien construite. L'image parfaite de la droite physique, c'est le rayon lumineux dans le vide physique et passant loin de toute matière.

Géodésiques. — D'après Einstein, les rayons lumineux sont des géodésiques de l'espace-temps ; mais la lumière était considérée comme se propageant en ligne droite ; cet énoncé peut être transformé de la manière suivante : « les rayons lumineux sont aussi des géodésiques d'espace » (de longueur non nulle). En outre, à l'affaiblissement (et à l'absorption) près, toute étoile doit être visible d'un point quelconque. Par suite, il faut que par deux points quelconques de l'espace, passe toujours au moins une même géodésique.

L'inertie. — Des anciens principes, il résulte qu'un corps, non soumis à des forces, et un rayon lumineux issus en même temps d'un même point, dans une même direction, suivent ensuite le même trajet avec leurs vitesses initiales. Cet énoncé peut être transformé ainsi :

« Dans l'espace physique, un corps, animé d'une vitesse v , suivra avec la même vitesse uniforme le trajet du rayon tangent à sa direction initiale, pourvu que l'un et l'autre passent assez loin de toute matière. » (La vitesse dont il s'agit est la vitesse *observable localement*, aussi bien pour la lumière que pour le mobile.)

Densité. — D'après Einstein, l'univers spatial est illimité mais fini. A des anomalies locales près, les rayons lumineux reviennent à leur point de départ, au bout d'un temps fini, le même pour tous. On peut dire : « Il y a des étoiles partout ; leurs distances sont très grandes par rapport à leurs dimensions propres ; elles sont distribuées sans aucune loi ; la masse de chacune est finie ; leur nombre est fini ; la densité moyenne de l'univers est non nulle ». Comme il existe une relation entre la densité et les composantes du tenseur fondamental, une condition nécessaire pour qu'une théorie soit recevable est que celle-ci conduise à une densité moyenne *positive*.

L'attraction newtonienne. — Si l'on adopte, un instant, le langage de l'ancienne mécanique, l'attraction était considérée comme s'exerçant en ligne droite ; il suffit de dire qu'elle s'exerce *suivant les droites physiques, c'est-à-dire suivant les rayons lumineux*, au moins dans le vide. (Dans la matière, si la densité est grande, la dimension est assez faible pour que la droite physique soit confondue avec le rayon qui s'y propagerait en l'absence de la matière.) Cette vue qui paraît nécessaire si, même, l'on n'a pour but que d'énoncer des phrases ayant un sens physique, va permettre de comprendre pourquoi les étoiles ont de si faibles vitesses et, même, de montrer que l'attraction n'est qu'un accident local. Elle n'exerce son plein effet qu'au voisinage de la matière (système solaire, systèmes multiples).

Considérons le cas limite d'un univers où toutes les étoiles seraient immobiles : un astéroïde, voisin d'une étoile et au repos, resterait en repos ; car il verrait son étoile dans deux directions opposées, à la même distance, et recevrait, de part et d'autre, nombres égaux d'unités de force attractive. Ce cas n'est pas réalisé ; nous voyons le Soleil dans une seule direction. *Il n'est pas nécessaire de supposer*, comme on l'a fait, *l'existence d'une absorption à travers l'espace*. Cette hypothèse, possible, n'est pourtant pas à invoquer, car elle serait sans valeur pour l'attraction dont l'absorption par la matière est encore très douteuse. Or l'action du Soleil s'exerce dans une seule direction. Mais la raison en est facile à trouver : les étoiles ne sont pas tout à fait immobiles ; elles ont des vitesses relatives de l'ordre de 100 km/sec : les rayons reviennent à leur point de départ après quelques centaines de millions d'années, 300 000 000 par exemple. Pendant cette durée, l'étoile s'est déplacée et se trouve à une distance de l'ordre de 100 000 ans de lumière. L'astéroïde voit bien son étoile grâce aux rayons directs et aux rayons plus âgés ; mais ceux-ci forment une image si éloignée qu'elle n'apparaît plus que comme une étoile extrêmement faible dont l'action attractive est négligeable, plus faible que celle des étoiles actuellement voisines. L'attraction directe joue à plein effet.

Un corps matériel au sein de l'univers sidéral, mais assez loin des étoiles les plus voisines, obéira sensiblement au principe de l'inertie transformé. Il paraît vraisemblable que les mouvements des étoiles sont dus à la non-uniformité de leur distribution.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Méthode nouvelle pour calculer la puissance de la machine à piston.* Note (1) de M. E. TOURNIER, transmise par M. L. Lecornu.

Soient :

F (chevaux) la puissance actuelle de la machine;

π (kilogr.) le débit de vapeur, c'est-à-dire le poids apparent de vapeur sèche débité par la machine dans l'unité de temps;

$\lambda_{(0^{\text{kg}}, 10)}$ (calories) la chute adiabatique de chaleur du kilogramme de vapeur, depuis la pression absolue de la chaudière jusqu'à la pression conventionnelle $0^{\text{kg}}, 10$ au condenseur;

p (kilogr.) la pression actuelle au condenseur;

φ (pour 100), la perte sèche de vapeur, c'est-à-dire la proportion actuelle du débit de vapeur qui ne produit aucun travail utile;

M le rendement maximum de la machine, *qui est une constante de l'appareil.*

L'équation ci-après exprime la puissance à moins de 1 pour 100 :

$$F = 13,60 M \frac{\pi \lambda_{(0^{\text{kg}}, 10)}}{(1 + \varphi) (2,30 + p)}.$$

OPÉRATIONS CONDUISANT AU RÉSULTAT :

1° *Traitement graphique des diagrammes* par le procédé Baills pour la détermination du poids maximum de vapeur débitée.

2° *Calcul de π par l'expression*

$$\pi = V m^3 i_m \gamma \frac{2N}{60} \frac{1}{X + \Delta X} \quad (2).$$

V, volume engendré par le piston; i_m , fraction de course du point maximum; γ , poids spécifique de la vapeur sèche pour la pression absolue du point maximum; N, nombre de tours; X, titre qu'il faut, à l'aide du diagramme entropique, évaluer adiabatiquement entre les pressions de la chaudière et du point maximum, mais en partant de la « courbe de saturation »; puis évaluer $X + \Delta X$, en ajoutant à la chaleur de vapeur du point de chute $(1 - \rho)\lambda$ calories, c'est-à-dire 40 pour 100 de ladite chute.

Si l'on connaît le titre x , de la vapeur à sa sortie de la chaudière,

(1) Séance du 7 juillet 1924.

(2) *Comptes rendus*, t. 177, 1917, p. 144.

employer de préférence l'expression

$$\pi = V m^3 i_m \gamma \frac{2N}{60} \frac{x_1}{x_2 + \Delta x_2},$$

x_2 étant déterminé adiabatiquement en partant du titre originel x_1 ; $x_2 + \Delta x_2$, dans les mêmes conditions que $X + \Delta X$.

3° *Détermination de $\lambda_{(0^{kg}, 10)}$* . — Partir de la « courbe de saturation » pour évaluer adiabatiquement la chute de chaleur entre la pression de la chaudière et $0^{kg}, 10$.

Si l'on connaît x_1 , partir de cette valeur du titre, mais multiplier le résultat par $\frac{1}{x_1}$.

4° *Calcul de φ* . — Dédire de la confrontation des débits les pertes individuelles ε et ε' en pour 100, et diviser la somme de ces pourcentages par le nombre d'expansions

$$\varphi = \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{3} = \frac{\varepsilon + \varepsilon' + \varepsilon''}{4}.$$

5° *Calcul de M*. — Série d'expériences préalables et, une fois pour toutes, en calculant F par la méthode ordinaire et en utilisant les équations

$$(1) \quad \rho_{(0^{kg}, 10)} = \frac{F(75)}{\pi \lambda_{(0^{kg}, 10)} 425} \left(1 + \frac{p - 0,10}{h_3 \frac{F}{b_3}} \right),$$

$$M = \rho_{(0^{kg}, 10)} (1 + \varphi) \quad (\text{prendre la moyenne})$$

(h_3 et f_3 , ordonnée moyenne et puissance du dernier cylindre. On peut, sans erreur sensible, remplacer $h_3 \frac{F}{b_3}$ par 2,40).

Pour une machine moderne dont M est inconnu, on pourra utiliser les valeurs ci-après déduites de multiples observations, l'erreur sur la puissance demeurant inférieure à 4 ou 5 pour 100 :

$$M (3 \text{ expansions}) = 0,640, \quad M (4 \text{ expansions}) = 0,670.$$

L'opération totale (traitement des diagrammes, calcul des débits et calcul de la puissance) n'est pas plus longue que le calcul de la puissance seule par l'ordonnée moyenne, et elle fournit en même temps une donnée précise, extrêmement importante, sur la tenue économique actuelle de la machine.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Les ondes électromagnétiques dans les milieux continus en mouvement.* Note (1) de M. Louis ROY, présentée par M. L. Lecornu.

Supposons que le milieu soit le siège d'une onde électromagnétique persistante du second ordre en \mathcal{F} , \mathcal{G} , \mathcal{H} , V , la vitesse (a , b , c) et ses dérivées restant continues (2). Cette onde sera du quatrième ordre par rapport à \mathcal{H} , du premier ordre par rapport aux champs électrique et magnétique; d'ordre zéro par rapport au courant de polarisation, tandis que le courant de conduction restera continu. La méthode d'Hugoniot montre que les discontinuités en \mathcal{F} , \mathcal{G} , \mathcal{H} , V sont caractérisées par quatre quantités λ , μ , ν , φ , telles qu'on ait

$$(1) \quad \begin{cases} \delta \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x^2} = \lambda \alpha^2, & \delta \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial y^2} = \lambda \beta^2, & \dots, & \delta \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x \partial y} = \lambda \alpha \beta, \\ \delta \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial t \partial (x, y, z)} = -\lambda (\alpha, \beta, \gamma) \varphi, & \delta \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial t^2} = \lambda \varphi^2; & \dots, & \delta \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = \varphi \varphi^2, \end{cases}$$

φ désignant la vitesse de propagation de l'onde; α , β , γ les cosinus directeurs de sa normale et δ la variation éprouvée par chaque quantité à la traversée de l'onde.

Cela posé, on déduit des équations générales

$$(2) \quad \delta \Delta \mathcal{F} = \mu \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{2}} \left[-4\pi \delta v + \delta \frac{\partial^2 V}{\partial t \partial x} + a \delta \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + b \delta \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} + c \delta \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} \right], \dots;$$

$$\delta \frac{\partial}{\partial (x, y, z)} \left| \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} \right| = 0,$$

μ étant la perméabilité magnétique du milieu supposé homogène et isotrope. Les trois dernières donnent, d'après (1),

$$(3) \quad |\lambda \alpha| = 0,$$

ce qui exprime que la discontinuité (λ , μ , ν) est transversale. On a, d'autre part,

$$(4) \quad \delta v = k \left(\delta \frac{\partial X}{\partial t} + a \delta \frac{\partial X}{\partial x} + b \delta \frac{\partial X}{\partial y} + c \delta \frac{\partial X}{\partial z} \right),$$

(1) Séance du 23 juin 1924.

(2) Voir nos Notes des *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 1693, 2065 et 2241.

k étant le coefficient de polarisation diélectrique, et

$$(5) \quad \partial \frac{\partial X}{\partial t} = -\varepsilon \partial \frac{\partial V}{\partial t \partial x} - \frac{\mathfrak{A}}{\sqrt{2}} \left[\partial \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial t^2} + |a \partial \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial t \partial x}| - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon'}} \left(c \partial \frac{\partial \mathfrak{V}_x}{\partial t} - b \partial \frac{\partial \mathfrak{V}_z}{\partial t} \right) \right], \dots$$

Mais on a, d'après (1) et les expressions de \mathfrak{V}_x , \mathfrak{V}_y , \mathfrak{V}_z en fonction de \mathfrak{F} , \mathfrak{G} , \mathfrak{H} ,

$$(6) \quad \partial \frac{\partial \mathfrak{V}_x}{\partial (x, y, z, t)} = -\sqrt{\varepsilon'} (\beta \nu - \gamma \mu) (\alpha, \beta, \gamma, -\mathfrak{V}), \dots,$$

de sorte que (5) devient

$$(7) \quad \partial \frac{\partial X}{\partial (x, y, z, t)} = \left[-\varepsilon \varphi \alpha + \frac{\mathfrak{A}}{\sqrt{2}} (\mathfrak{V} - |a\alpha|) \lambda \right] (\alpha, \beta, \gamma, -\mathfrak{V}), \dots$$

Il résulte tout d'abord de (6) et (7) que la discontinuité de l'induction ou du champ magnétique est caractérisée par le vecteur

$$(8) \quad \lambda' = \beta \nu - \gamma \mu, \quad \mu' = \gamma \lambda - \alpha \nu, \quad \nu' = \alpha \mu - \beta \lambda,$$

et celle du champ électrique par le vecteur

$$(9) \quad (\lambda'', \mu'', \nu'') = -\varepsilon \varphi (\alpha, \beta, \gamma) + \frac{\mathfrak{A}}{\sqrt{2}} (\mathfrak{V} - |a\alpha|) (\lambda, \mu, \nu);$$

d'où, d'après (3),

$$(10) \quad |\lambda' \alpha| = 0, \quad |\lambda \lambda'| = 0, \quad |\lambda'' \alpha| = -\varepsilon \varphi.$$

La discontinuité du champ magnétique est donc toujours transversale et normale à celle (λ, μ, ν) du potentiel vecteur total. Les vecteurs (λ, μ, ν) , (λ', μ', ν') forment ainsi avec la normale à l'onde un trièdre trirectangle. De plus, si la discontinuité $(\lambda'', \mu'', \nu'')$ du champ électrique est transversale, elle est dirigée suivant celle du potentiel vecteur.

Les équations (2) deviennent alors, d'après (1), (4) et (7) et en tenant compte de l'hypothèse de Faraday-Mossotti,

$$(11) \quad \left[\frac{\mathfrak{A}}{\varepsilon \sqrt{2}} (\mathfrak{V} - |a\alpha|)^2 - \frac{1}{K \mu \frac{\mathfrak{A}}{\sqrt{2}}} \right] \lambda + (\mathfrak{V} - |a\alpha|) \varphi \alpha = 0, \dots,$$

K désignant le pouvoir inducteur spécifique. On en déduit, d'après (3),

$$(12) \quad (\mathfrak{V} - |a\alpha|) \varphi = 0.$$

I. On vérifie (12) en faisant $\mathfrak{V} = |a\alpha|$, c'est-à-dire en supposant l'onde liée à la matière; d'après (11), (8) et (9), (λ, μ, ν) , (λ', μ', ν') sont alors

nuls et $(\lambda'', \mu'', \nu'')$ est longitudinal, φ restant arbitraire. Ce cas correspond à celui des ondes stationnaires dans les milieux en repos.

II. On vérifie encore (12) en faisant $\varphi = 0$, de sorte que, d'après (10), $(\lambda'', \mu'', \nu'')$ est transversal; d'où, d'après (11),

$$\varphi = |\alpha\alpha| \pm T,$$

T désignant la vitesse de propagation dans le milieu supposé en repos. Cette formule exprime que les ondes électromagnétiques sont totalement entraînées par le milieu en mouvement; elle explique très facilement l'aberration astronomique, mais non l'expérience de Fizeau. Ce désaccord, auquel aboutissait déjà l'électrodynamique de Hertz était à prévoir, puisque l'éther ne joue aucun rôle spécial dans la théorie que nous avons développée. Mais, par suite de cette circonstance, cette théorie a l'avantage d'expliquer d'elle-même le résultat négatif de l'expérience de M. Michelson, sans être obligé de modifier la notion de temps.

PHYSIQUE. — *Effet photo-électrique et température* ⁽¹⁾.

Note ⁽²⁾ de M. MAURICE CURIE, présentée par M. G. Urbain.

Je me suis proposé d'étudier l'action de la température sur l'effet photo-électrique présenté par certaines substances contenant des impuretés phosphorogènes. Les déterminations furent faites dans l'air à la pression atmosphérique :

Le produit était répandu, en couche très mince, dans une petite cuvette circulaire de 55^{mm} de diamètre, ménagée à la surface d'un gros bloc cylindrique d'aluminium porté à — 550 volts environ. Ce bloc s'emboîtait dans un manchon de chauffage électrique; la température était déterminée à l'aide d'un thermomètre. En regard du produit se trouvait une grille en relation avec un électromètre P. Curie-Debierne (sensibilité 1 volt = 250^{mm} de l'échelle). Le sulfure et la grille étaient protégés par une cage métallique reliée au sol, isolée du bloc par une rondelle de mica. Une feuille de mica mince et transparent recouvrait la partie supérieure de la cage. Source de lumière : lampe à filament de 600 bougies. Condensateur en verre, cuve à eau.

⁽¹⁾ Séance du 7 juillet 1924.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 2244.

En éclairant le produit, j'observais d'abord une impulsion qui paraissait due à une modification des charges superficielles. Cette impulsion était suivie d'un courant à peu près constant. La grandeur de l'effet photo-électrique était mesurée par la vitesse moyenne de déviation pendant les 30 secondes suivant la fin de l'impulsion.

Je mesurais donc ainsi l'apport de charges négatives sur la grille et non plus un gain de charge positive du produit, comme dans le montage de Lénard.

Un chauffage lent et continu, produisant une augmentation d'environ 100° par heure, fournit les résultats les plus faciles à interpréter.

Sulfures de calcium. — J'ai tracé les courbes de la variation de l'effet photo-électrique avec la température entre 18° et 430°. L'examen des résultats expérimentaux obtenus aux températures de 18°, 100°, 200°, 300° et 400° fournit des indications suffisantes sur l'allure générale des courbes.

Préparation.	Concentration en bismuth.	Intensité de l'effet photo-électrique en millimètres d'échelle/sec.					Intensité de la fluorescence à 18°.
		18°.	100°.	200°.	300°.	400°.	
CaS n° 1....	0	0	0	0	0	0	nulle
CaS n° 2....	10 ⁻⁶ env.	7,9	0,85	0	0	0	faible
CaS n° 3....	1.10 ⁻⁴	8,2	1,3	0	0,3	0,6	0,7
CaS n° 4....	1.10 ⁻³	5,7	0,4	0	0,3	0,6	1
CaS n° 5....	1.10 ⁻²	4,8	0,8	0	0,1	0,4	0,3
CaS n° 6....	5.10 ⁻²	4,6	0,7	0	0,2	0,5	0
CaS G.....	?	1,9	0,4	0	0,9	0,4	12
CaS n° 0....	5.10 ⁻⁴	5,0	0,8	0,7	1,4	1,0	3
CaS n° 3....	1.10 ⁻³	8,2	1,3	0	0,3	0,6	1
CaS com....	?	0,7	0,2	0	0,1	0,8	0,6 env.

A la température ambiante : 1° le sulfure sans bismuth ne donne pas d'effet photo-électrique; 2° l'effet photo-électrique apparaît avec le phosphogène, mais ne semble guère dépendre de sa concentration; 3° l'effet photo-électrique ne suit pas l'éclat de luminescence.

Ces conclusions sont les mêmes que celles auxquelles j'étais arrivé en opérant dans le vide et par une méthode différente.

La température croissant : 1° Il y a une baisse très rapide de l'effet photo-électrique entre 18° et 100°. Cette baisse est probablement due en grande partie au départ d'humidité. Le sulfure devenant alors un excellent isolant, des charges positives superficielles empêcheraient la sortie des électrons (1).

(1) Les essais faits dans le vide ont montré, avec certains échantillons, une grande difficulté de dessiccation.

A 200°, il n'y a plus d'effet photo-électrique observable, ou un minimum d'effet ;

2° Aux températures supérieures, l'effet photo-électrique réapparaissait, probablement par suite d'une augmentation de conductibilité du sulfure. On n'observe cependant pas une forte augmentation de l'effet. La surface du sulfure s'altère, et l'on ne peut guère dépasser 400°. Si on laisse refroidir, le courant devient nul. Le diluant sulfure de calcium, en refroidissement, attire alors les électrons ; le courant de fuite spontanée disparaît complètement. Après un séjour prolongé à l'air, le sulfure fournit un effet photo-électrique bien inférieur à celui du début. Ce fait doit avoir pour cause l'altération superficielle lors du chauffage. Si l'on chauffe un sulfure de calcium jusqu'à 115° seulement, l'effet photo-électrique garde, après refroidissement et séjour dans l'air, une valeur assez grande ;

3° J'ai étudié⁽¹⁾ la variation de la fluorescence avec la température pour le sulfure n° 3. Sa fluorescence tombe rapidement entre 250° et 350°, pour devenir nulle vers 380°. Or, ce même produit présente à 430° un effet photo-électrique mesuré par 1,0. Ceci confirme que l'effet photo-électrique ne suit pas l'éclat de luminescence. La disparition de la luminescence de ce produit aux hautes températures s'explique, ainsi que je l'ai montré, par une augmentation de conductibilité du diluant sulfure de calcium.

Remarque. — Le sulfure G donnait ici un effet photo-électrique faible et assez constant, alors que dans le vide l'effet était très fort, mais diminuait rapidement. Ce sulfure émettait sans doute des électrons de très faibles vitesses. Pour tous ces sulfures, d'ailleurs, on ne peut constater d'effet photo-électrique en l'absence de tension.

Fluorines :

Fluorines.	Intensité de l'effet photo-électrique en mm d'échelle/sec.				Intensité de la fluorescence (bande violette)	
	18°.	100°.	200°.	280°.	18°.	200°.
Fluorine violette (Durham).	4,5	0,2	0	0	1	0,05
Fluorine verte (Auvergne).	1,5	1,2	0,3	0,3	1,5	0,07
Fluorine blanche (Durham).	20	120 env.	0,7	0,1	0	0

Toutes les fluorines contiennent des terres rares comme impuretés ⁽²⁾.

L'effet photo-électrique sur la fluorine blanche croît fortement quand on élève la température pour atteindre un maximum vers 100°. Cette hausse

⁽¹⁾ MAURICE CURIE, *Thèse*, Paris, 1923.

⁽²⁾ Voir, en particulier, J. URBAIN, *Le Radium*, t. 3, 1906, p. 247 ; t. 4, 1907, p. 43 et 91.

est probablement due à une augmentation de conductibilité du diluant. Les fluorines renferment, d'ailleurs, de l'eau, dont le départ tend à produire un effet inverse. L'effet photo-électrique, mesuré dans le vide, diminue par un séjour prolongé en présence d'anhydride phosphorique.

Sulfures de zinc. — J'ai examiné des sulfures très fortement phosphorescents de zinc, et de zinc et cadmium, à phosphorogène cuivre. Je n'ai observé aucun effet photo électrique dans l'air, même pour tension négative de 2000 volts environ et une insolation à la lumière directe de l'arc électrique entre charbons. Le même résultat négatif a été obtenu dans l'air à 400°, ainsi que dans le vide à 18°. Le diluant sulfure de zinc est bien meilleur isolant encore que le sulfure de calcium. Des charges positives superficielles s'opposent probablement à la sortie des électrons.

La conductibilité électrique des sulfures de zinc phosphorescents s'accroît fortement sous l'action de la lumière (Gudden et Pohl). J'ai constaté antérieurement que cet accroissement de conductibilité se développe quand la température s'élève jusqu'à une température à laquelle on ne peut plus provoquer la luminescence.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage de l'oxyde de carbone.* Note (1)
de MM. P. LEBEAU et Ch. BEDEL, présentée par M. H. Le Chatelier.

Le dosage de l'oxyde de carbone dans les mélanges gazeux, par son absorption au moyen des sels cuivreux, présente l'inconvénient de nécessiter un emploi répété des réactifs, en raison de la dissociation, déjà sensible à la température ordinaire, des composés cuivreux oxycarbonés formés. Récemment, M. Damiens (2) a fait connaître un réactif constitué par une suspension d'oxyde cuivreux dans l'acide sulfurique, permettant, dans les cas envisagés par cet auteur, d'absorber en une seule fois l'oxyde de carbone. Au cours d'une étude poursuivie par nous sur le même sujet, nous avons constaté que l'addition de certains composés organiques aux solutions de sels cuivreux et en particulier de corps à fonction phénolique facilitait la combinaison de ce gaz. Nous avons étendu ces essais au réactif proposé par M. Damiens et nous avons reconnu que le β -naphthol ajouté au mélange d'acide sulfurique et d'oxyde cuivreux entraînait la solubilisation d'une certaine quantité de ce dernier corps. La solution ainsi obtenue a,

(1) Séance du 30 juin 1924.

(2) A DAMIENS, *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 849.

comme le mélange d'acide sulfurique et d'oxyde cuivreux, la propriété de fixer l'oxyde de carbone et de donner, dans des limites que nous avons déterminées, une combinaison stable à la température ordinaire (1).

Pour préparer ce nouveau réactif on met dans un flacon de 125^{cm³}, 10^g de naphtol et l'on y ajoute une suspension formée de 5^g d'oxyde cuivreux dans un liquide préalablement refroidi contenant 95^g d'acide sulfurique à 66° B. et 5^g d'eau. On maintient pendant quelques heures à l'agitateur mécanique et l'on filtre ensuite sur de l'amiant lavée à l'acide sulfurique, à l'eau et séchée. La liqueur, de couleur foncée, ainsi obtenue, est abandonnée au repos pendant quelques jours. Il se forme parfois un léger dépôt d'oxyde cuivreux que l'on sépare par décantation. On conservera le réactif en flacons bien bouchés, car au contact de l'oxygène de l'air il se produit lentement du sulfate cuivrique qui cristallise et rend le réactif visqueux, tout en diminuant son pouvoir absorbant. Les cristaux qui se forment ainsi sont presque incolores, ils correspondent au sulfate cuivrique à une molécule d'eau.

Lorsqu'il a été préparé, comme il vient d'être indiqué, ce réactif absorbe par centimètre cube environ 18^{cm³} d'oxyde de carbone. Il contient environ 2,9 pour 100 d'oxyde cuivreux.

Si le réactif saturé d'oxyde de carbone est mis en contact avec une atmosphère d'hydrogène, la combustion eudiométrique permet de suivre la dissociation du composé cuivreux oxycarboné. On trouve que la dissociation cesse d'être sensible lorsque les proportions relatives de l'oxyde cuivreux en solution et celles de l'oxyde de carbone sont dans le rapport correspondant à la combinaison SO^1Cu^2 , 2CO déjà signalée par M. Damiens (2). En présence de β -naphtol, ce composé donnerait naissance à un système stable à la température ordinaire. Nous avons constaté que cette stabilité persiste même vers 100°, alors que la suspension d'oxyde cuivreux dans l'acide sulfurique fournit un composé oxycarboné qui par chauffage dégage son oxyde de carbone.

L'addition d'eau ne produit pas de décomposition avec départ d'oxyde de carbone. Un centimètre cube du réactif ayant absorbé 12^{cm³}, 8 d'oxyde de carbone, additionné progressivement de 7^{cm³} d'eau, n'a pas donné trace de gaz.

Le réactif cuivreux au β -naphtol prend environ 20 fois son volume d'éthylène. Il fixe moins facilement l'acétylène. Il est sans action sur l'hydrogène, sur le méthane et ses homologues. L'oxygène ne réagit que lentement :

(1) Dans les mêmes conditions l' α -naphtol fournit une bouillie jaunâtre très épaisse.

(2) Pratiquement on doit limiter l'action du réactif à une absorption d'oxyde de carbone correspondant à moins de 15 fois son volume.

après agitation de 10 minutes avec 5^{cm³} de ce gaz, 1^{cm³} de réactif n'a entraîné qu'une diminution de volume de 1^{cm³}, 2. Cette propriété le rend donc assez facile à manipuler. Il n'attaque pas rapidement le mercure et peut même rester sans inconvénient assez longtemps en contact avec ce métal.

Voici, à titre d'exemple, quelques applications de ce réactif :

Nature du mélange.	CO introduit pour 100.	Trouvé pour 100.		
		I.	II.	III.
Hydrogène et CO.....	52,09	51,92	51,70	"
Air et CO.....	15,55	15,78	"	"
Hydrogène, CH ⁴ , CO.....	5,88	6,01	6,07	"
»	10,11	9,99	10,30	"
»	33,70	33,50	33,70	33,95
»	34,20	34,40	34,00	34,40
Résidu du gaz d'éclairage après élimination de l'oxygène, des carbures éthyléniques et acé- tyléniques	"	12,75	12,83	12,85

En résumé, l'addition de β -naphtol au réactif de M. Damiens présente l'avantage de substituer à une suspension d'oxyde cuivreux dans l'acide sulfurique, une véritable solution dont l'emploi peut être plus facilement envisagé dans les appareils pour l'analyse des gaz. De plus, le pouvoir absorbant restant sensiblement le même, le composé cuivreux oxycarboné formé paraît être encore moins facilement dissociable.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Radioactivité et fixateurs d'azote.*

Note (1) de MM. E. KAYSER et H. DELAVAL, présentée par M. Moureu.

Dans une Note parue en 1913 (2), Stoklasa a étudié l'influence de la radioactivité de la pechblende (dose 20-30^g dans un sac suspendu dans l'air au-dessus de 2^l de milieu nutritif) sur divers microorganismes; il a trouvé que l'*Azotobacter chroococcum* était favorablement influencé par les émanations radioactives.

L'un de nous (3) a fait également voir que les sels d'urane (acétate d'ura-

(1) Séance du 7 juillet 1924.

(2) *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 879.

(3) *Annales de l'Institut national agronomique*, 2^e série, t. 16, 1922, p. 11.

nium), additionnés directement au milieu de culture, avaient une action stimulatrice pour la fixation de l'azote atmosphérique.

Nous avons repris ces recherches en employant un minerai jaune pulvérisé utilisé par la Société générale métallurgique de Hobokon (provenance Congo belge) et que M. Lepape, du Collège de France, a mis gracieusement à notre disposition; ce minerai contient 60 pour 100 d'oxyde d'uranium et possède une teneur en radium de 173^{mg} par tonne; à l'analyse, on ne décelait aucune trace d'azote.

Dans un premier essai nous avons fait agir l'*Azotobacter agile* (souche employée pour étudier l'influence des radiations lumineuses ⁽¹⁾) dans le milieu mannité habituel seul (témoin A) ou additionné de $0^{\text{g}},030$ par litre de poudre (ballon C) :

	Azote fixé par litre.
Témoin.....	$0^{\text{g}},046$
Ballon C.....	$0^{\text{g}},061$

il y a donc eu une augmentation de 15^{mg} d'azote fixé, soit 32,6 pour 100, après 40 jours de culture.

Nous avons ensuite répété une expérience analogue en employant le milieu mannité habituel (témoin A), additionné de 15^{mg} par litre (ballon B) et de 30^{mg} par litre de poudre radioactive (ballon C).

Nous avons utilisé l'*Azotobacter agile*, l'*Azotobacter chroococcum* et enfin un troisième azotobacter se rapprochant par quelques caractères de l'*Azotobacter agile* et isolé d'une terre provenant de la Grande Comore; les trois semences ont été préalablement rajeunies sans poudre pour le témoin ou avec trace infinitésimale de poudre. *Az. chroocc.*, 3 générations; *Az. de la Comore*, 3 générations; *Az. agile*, 4 générations; le milieu nutritif était en vase conique, abandonné à la température de 26° ; on a procédé à l'analyse de l'azote (méthode Kjeldahl) au bout de 40 jours.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après; ils se rapportent au litre.

EXAMEN MICROSCOPIQUE : *Azotobacter chroococcum*, formes rondes dans le témoin, plus allongées et plus nombreuses dans B et C; *Azotobacter de la Comore*, mêmes observations que pour le précédent; l'azotobacter était moins abondant dans le témoin; *Azotobacter agile*, ferments plus mobiles et plus allongés dans B et C que dans A.

(¹) *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 969, et 172, 1921, p. 183.

La coloration des trois ballons avec l'*Az. chroococcum* était uniformément blanche ; pour l'*Azotobacter* de la Comore, on avait pour le ballon A beau vert ; B jaune verdâtre, C très jaune ; pour l'*Azotobacter agile*, A jaune verdâtre fluorescent, B brun verdâtre, C brun foncé.

Ces constatations laissaient prévoir une inégale action des trois ferments dans les trois ballons.

Azote en milligrammes par litre.

	<i>Az. chroococcum.</i>	<i>Az. de la Comore.</i>	<i>Az. agile.</i>
Témoin A.....	24,5	16.	102
Ballon B.....	41,0	56	138
Ballon C.....	43,8	97	160

Ces chiffres donnent lieu aux augmentations suivantes par rapport aux témoins :

	<i>Az. chroococcum.</i>		<i>Az. de la Comore.</i>		<i>Az. agile.</i>	
Dose.....	15.	30.	15.	30.	15.	30.
Augmentation nette (en milligrammes) ..	16,5	19,3	40	81	36	58
Augmentation (pour 100).....	67	78	250	506	35	56

Nous constatons que la poudre a donné lieu partout à une augmentation de la fixation de l'azote, variable avec l'espèce considérée ; ajoutons que tous les ballons C où les microbes ont fixé le plus d'azote étaient également ceux dont l'attaque était la plus facile, la mannite ayant été détruite en majeure partie.

Nos expériences en cours nous enseigneront si par des générations successives en présence de doses optima de poudre il n'y a lieu d'obtenir des races plus fortes fixatrices d'azote dans le milieu liquide et dans le sol ; les recherches de MM. Richet et Effront sur l'accoutumance des microbes à des conditions anormales autorisent en effet à envisager à cet égard des résultats intéressants et elles permettront peut-être de tirer un meilleur profit de l'ensemencement microbien dans le sol et de nous acheminer vers un accroissement plus facile de la fertilisation du sol.

La séance est levée à 15^h 55^m.

É. P.